

See Australia 469 17/01

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 11 月 15 日 (15.11.2001)

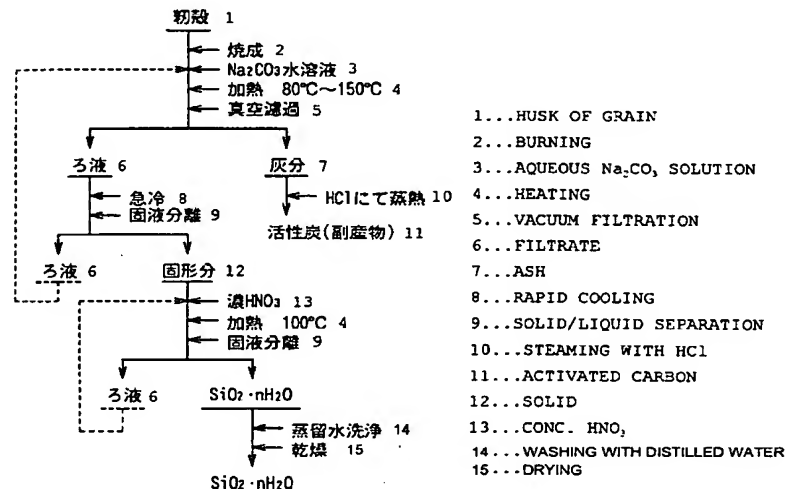
PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/85614 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C01B 33/14 Yi Ze) [CN/CN]; 110032 瀋陽市皇姑区遼河街20号172 Shenyang-city (CN).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/03222
- (22) 国際出願日: 2001 年 4 月 16 日 (16.04.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-135148 2000 年 5 月 8 日 (08.05.2000) JP
- (74) 代理人: 榊澤 襄, 外(KABASAWA, Joo et al.); 〒160-0022 東京都新宿区新宿三丁目1番22号 日本信販 追分本舗ビル Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AU, BR, BY, CA, CN, CU, HR, ID, IL, IN, JP, KR, MX, NO, NZ, PL, RU, SG, US, VN, YU, ZA.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社 ビー・エム (KABUSHIKI KAISHA B・M) [JP/JP]; 〒160-0022 東京都新宿区新宿一丁目17番地16号 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 金 義澤 (JIN,
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PRODUCTION OF SILICA GEL

(54) 発明の名称: シリカゲルの製造方法



(57) Abstract: A method for production of a silica gel which comprises burning the husk of a grain to provide a burned ash, charging the burned ash in an strongly alkaline aqueous solution containing an alkali metal compound, followed by agitating, to prepare a liquid mixture, heating the mixture and then separating the mixture into an ash and a filtrate, steaming the ash with hydrochloric acid to produce an activated carbon as a by-product, cooling rapidly the filtrate to precipitate a solid, admixing the solid with an acid and heating the resultant mixture, separating the mixture into a solid product and a liquid, washing the solid product with water followed by drying to produce a high purity silica gel. The method allows the production of a high purity silica gel from the husk of a grain which is produced in a large quantity and is treated as a waste, with a simple process mainly comprising heating with an aqueous solution and cooling and with ease.

[続葉有]

WO 01/85614 A1



(57) 要約:

穀物の殻を焼成して焼成灰とする。アルカリ金属化合物を含有する強アルカリ性水溶液中に焼成灰を攪拌混合して混合液を調製する。混合液を加熱して濾液と灰分とに固液分離する。灰分を塩酸などで蒸熱して副産物の活性炭とする。濾液を急冷し固液分離した固形分を酸と攪拌混合して加熱した後に固形物を固液分離する。固形物を水洗して乾燥して高純度のシリカゲルとする。廃棄物となる特に多量に発生する穀物の殻を原料として水溶液と加熱して冷却する簡単な工程で、高純度のシリカゲルを容易に製造できる。

明 細 書

シリカゲルの製造方法

5 技 術 分 野

本発明は、穀物の殻からシリカゲルを製造するシリカゲルの製造方法に関する。

背 景 技 術

10 従来、半導体や光ファイバ、太陽電池、各種ファインセラミックスなどの無機材料として、特に高純度のシリカが広く利用されている。

そして、高純度のシリカは、天然鉱石を高温で溶融するなどして精製されている。ところが、高品位
15 な天然鉱石が段々減少しており、高温で溶融するなどの製造コストが高く、高純度のシリカを入手するのが困難となってきた。

一方、稲や麦、豆などの穀物は、主食として広く利用されているものの、殻が多量に発生し、ごく一
20 部しか有機肥料などに利用されているにすぎない。このため、これら穀物の殻のほとんどが産業廃棄物として焼却処分されており、別途コストが掛かる。

上述したように、高品位のシリカを天然鉱石から精製したのでは製造コストが高く入手するのが困難
25 となっているのが現状である。また、穀物の殻はほ

とんどが利用されず、産業廃棄物として別途コストを掛けて処理されているという問題を有している。

本発明は、このような点に鑑みなされたもので、廃棄物を利用して高純度のシリカゲルが容易に製造
5 できるシリカゲルの製造方法を提供することを目的とする。

発 明 の 開 示

本発明のシリカゲルの製造方法は、穀物の殻を焼
10 成して焼成灰とし、強アルカリ成分が含有された水溶液中に前記焼成灰を攪拌混合して混合液を調製し、この混合液を加熱した後に濾液と灰分とに固液分離し、この固液分離にて分集した濾液を冷却した後に液分と固形分とに固液分離し、この固液分離にて分
15 集した固形分を洗浄するものである。そして、穀物の殻を焼成した焼成灰を、強アルカリ成分を含有する水溶液中に攪拌混合して加熱した後に、固液分離した濾液を冷却して分集した固形分を洗浄すれば、廃棄物となる特に多量に発生する穀物の殻を原料と
20 して水溶液と加熱して冷却する簡単な工程で、高純度のシリカゲルを容易に製造できる。

また、本発明のシリカゲルの製造方法は、固形分の洗浄は、固形分を酸と混合して加熱した後に溶液と固形物とに固液分離し、前記固形物を水洗するも
25 のである。そして、固液分離した固形分を酸と混合

して加熱した後、この固液分離した固形物を水洗して固形分を洗浄するため、焼成灰から精製するシリカゲルとともに混入する殻中の不純物が酸にて除去され、確実に高純度のシリカゲルを製造できる。

5 さらに、本発明のシリカゲルの製造方法は、固液分離にて分集した溶液を、固形分と混合する酸とするものである。そして、固液分離にて固形物が除去され固形分を洗浄する酸の組成とほとんど変わらない溶液を固形分と混合する酸とするため、酸が再利用されて製造コストを低減できる。

10 また、本発明のシリカゲルの製造方法は、強アルカリ成分は、ナトリウム化合物およびカリウム化合物の少なくともいずれかであるものである。そして、焼成灰と混合する水溶液中の強アルカリ成分を、焼成灰中のシリカ成分と反応性が高いナトリウム化合物およびカリウム化合物の少なくともいずれかとするため、焼成灰から効率良くシリカゲルを精製分離でき、シリカゲルの精製効率を向上できる。

20 さらに、本発明のシリカゲルの製造方法は、濾液を冷却した後、固液分離して分集した液分を、焼成灰が混合される強アルカリ成分を含有する水溶液とするものである。そして、混合液を冷却した後、固液分離し焼成灰が混合される水溶液中の強アルカリ成分と同じ強アルカリ成分を含有する溶液の液分を、
25 焼成灰と混合する強アルカリ成分を含有する水溶液

とするため、水溶液が再利用されて製造コストを低減できる。

また、本発明のシリカゲルの製造方法は、灰分を酸にて蒸熱するものである。そして、灰分を酸にて蒸熱するため、穀物の殻から有機物が燃焼して焼失された焼成灰からさらにシリカ成分が除去された灰分は微細な気孔を無数に有し、シリカゲルを製造する工程で活性炭を副産物として製造でき、廃棄物の穀物の殻を無駄なく利用できる。

さらに、本発明のシリカゲルの製造方法は、穀物の殻は、粳殻であるものである。そして、シリカの含有量が比較的が多い稲の粳殻を、穀物の殻として用いるため、シリカゲルを安価に製造できる。

15 図面の簡単な説明

第1図は本発明のシリカゲルの製造方法の一実施の形態の製造工程を示すフローチャートである。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の一実施の形態を図面を参照して説明する。

まず、原料として、穀物、例えば稲・小麦・大麦・ライ麦・エン麦・粟・ヒエ・キビなどのイネ科に属する禾穀類や、大豆・小豆・緑豆・インゲン豆・落花生・エンドウなどの豆科の菽穀類、タデ科のソバ、アカザ科の

キノア、ヒユ科のセンニンコクなどで、特に稲や小麦、大麦、大豆、小豆、落花生などの消費量が多く多量に殻が発生するものが好ましく、特にシリカ成分の多い稲の籾殻を用いることが好ましい。

- 5 そして、この籾殻などの穀物の殻を、例えば回転炉などを用いて焼成し、焼成灰とする。

この後、この焼成灰を、あらかじめ調製した強アルカリ成分を含有する水溶液に投入して攪拌混合し、混合液を調製する。この水溶液は、水に強アルカリ成分であるアルカリ金属化合物、例えば炭酸ナトリウムや水酸化ナトリウムなどのナトリウム化合物、
10 および水酸化カリウムや炭酸カリウムなどのカリウム化合物のうちの少なくとも1つを混合して調製する。

- 15 なお、炭酸ナトリウムは水に0.1 Wt.%以上31 Wt.%以下、水酸化ナトリウムは水に0.1 Wt.%以上78 Wt.%以下、炭酸カリウムは水に0.1 Wt.%以上61 Wt.%以下、水酸化カリウムは水に0.1 Wt.%以上66 Wt.%以下添加して水溶液を調製する。

- 20 ここで、添加する強アルカリ成分であるアルカリ金属化合物の添加量が最少値より少なくなると、焼成灰中のシリカなどの無機成分を十分に溶出できなくなり、効率よく無機成分を回収できない。また、添加量が最多値より多くなると、アルカリ金属化合物
25 物が完全に溶解しなくなり、過剰分がコストの増大

となる。このことから、上述の範囲内の添加量に設定する。

そして、水溶液に焼成灰を攪拌混合した混合液を、例えば 0℃ 以上 150℃ 以下に温度調整、好ましくは 80℃ 以上 100℃ 以下に加熱する。

ここで、0℃ より低くなると混合液中のアルカリ金属イオンと焼成灰中の無機成分との反応速度が低下し、効率よく無機成分を焼成灰から分離できない。また、150℃ より高くなると、反応速度があまり速くならず多くの熱量を要し、かつ混合液の粘度も増大して攪拌が困難となり、効率のよい反応ができない。このため、0℃ 以上 150℃ 以下、好ましくは 80℃ 以上 100℃ 以下で加熱する。

なお、この混合液の加熱の際、水分が蒸発しないように蒸気を回収して戻す。また、例えばボーマ比重計を用いて、液比重の増加により適宜熱水を補充してもよい。

この後、加熱した混合液を例えば真空濾過などにて、濾液と灰分とに固液分離する。なお、分集した灰分は、例えば塩酸などの酸にて蒸す蒸熱処理をして、副産物の活性炭とする。

そして、分集した濾液を急冷する。この急冷は、例えば 0℃ 以上 100℃ 以下、すなわち加熱温度より遥かに低い温度に急冷する。この急冷により、濾液は白色状に懸濁し、固形分が析出沈殿する。

次に、この白色の固形物が析出した濾液を、白色の固形分と液分とに固液分離し、固形分を蒸留水などにて水洗する。

そして、水洗した固形分を洗浄、すなわち固形分
5 を濃硝酸や濃硫酸などの酸と攪拌混合し、例えば 1
0 0 °C で加熱した後に固形物と洗浄液とに固液分離
する。ここで、酸としては、濃塩酸でもよいが、例
えば殻由来の酸化ストロンチウムや酸化アルミニウ
ムなどは酸にて溶解されないことから、濃硝酸や濃
10 硫酸などが好ましい。

さらに、分集した固形物を蒸留水などにて水洗し、
固形物を乾燥して非晶質の珪酸である高純度のシリ
カゲルを得る。

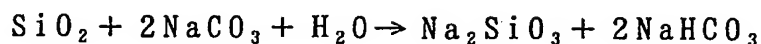
次に、上記実施の形態の作用を説明する。

15 穀物の殻には、一般にシリカが含有されている。
特に、乾燥籾殻には 1 3 Wt.% ~ 2 9 Wt.% 程度の無
機成分を含有し、この無機成分のうち 8 7 Wt.% ~ 9
7 % 程度がシリカであることが知られている(北海道
工業開発試験所、1984年)。また、籾殻を焼成した焼
20 成灰の化学成分として、シリカが 9 2 . 9 4 % 含ま
れていることも知られている(福岡県)。

そして、籾殻などの穀物の殻を焼成して得た焼成
灰を、強アルカリ成分と攪拌混合して調製し、この
調整した混合液を加熱することにより、焼成灰中の
25 シリカや微量無機成分などの無機成分が強アルカリ

成分のアルカリ金属化合物と反応する。

すなわち、例えば強アルカリ成分として炭酸ナトリウムを用いた場合、

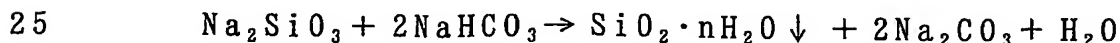


- 5 の反応式で示すように、焼成灰中のシリカが炭酸ナトリウムと反応してメタ珪酸ナトリウムとして水溶液中に溶出するとともに、焼成灰中の不純物となる他の微量の無機成分の一部も水溶液中に溶出する。なお、不純物の溶出は、珪酸ナトリウムと同様にナ
- 10 トリウム化合物として溶出するものと考えられる。

このように、真空濾過などの固液分離にて分集した濾液には、シリカとともに焼成灰中の他の微量の無機成分も溶解した状態となり、焼失しなかった炭素分などが灰分として残る。

- 15 なお、この灰分は、焼成により水分や炭素分が焼失する際の気孔とともにシリカや不純物の無機成分が溶出することにより、微細な気孔が無数に存在する状態である。このため、塩酸などの酸にて蒸熱処理してさらに微細な気孔を形成するとともに不純物
- 20 を洗浄することにより、良質の活性炭が副産物として製造される。

そして、シリカや微量の無機成分が溶解した濾液を急冷することにより、飽和状態となってシリカゲルが析出沈殿する。すなわち、例えば、



の反応が進行し、メタ珪酸ナトリウムとして溶解していた珪酸イオンがシリカゲルに分解するとともに、遊離したナトリウムイオンは、濾液に溶解する炭酸水素ナトリウムと反応して再び炭酸ナトリウムとして濾液中に溶解する状態となる。

なお、一部の微量の無機成分のナトリウム化合物、または直接溶解する無機成分も、酸化物や水和物などとして析出するものと考えられる。

さらに、ナトリウムイオンとの結合が強い無機成分は、ナトリウム化合物としてほとんど溶解したままの状態となる。また、急冷しても飽和に達しない無機成分のイオンは溶解したままとなる。

このように、急冷により析出した固形分は、シリカゲルを主成分とし、微量の無機成分の酸化物や水和物、シリカゲルに付着または置換する無機成分などを含有し、固形分から分離された液分は焼成灰と混合される水溶液とほぼ同様の組成、すなわち強アルカリ成分の炭酸ナトリウムが溶解した水溶液となり、そのまま利用、または一旦貯留してから利用、さらには不純物を除去するなどの精製処理した後に利用するなどの再利用ができる。

また、固形分を濃硝酸などの酸と混合して加熱することにより、シリカゲルはほぼ溶解することなくそのまま固体状態を維持し、他の微量の無機成分は硝酸化合物として溶解する。このため、酸と混合し

た後に固液分離し、さらに水洗することにより、不純物が除去された高純度、例えば 99.99% 以上のシリカゲルが得られる。

5 なお、酸にて溶出する無機成分は微量であることから、ほとんど洗浄に使用した酸は汚染されないで、そのまま利用、または一旦貯留してから利用、さらには不純物を除去するなどの精製処理した後に利用するなどの再利用ができる。

10 上述したように、上記実施の形態では、穀物の殻を焼成した焼成灰を強アルカリ成分を含有する水溶液中に攪拌混合して加熱し、固液分離して分集した濾液を冷却して固形分を分集し洗浄するため、廃棄物となる特に多量に発生し無機成分としてシリカを比較的多量に含有する穀物の殻を利用して強アルカリ性
15 の水溶液と加熱して冷却し、分集した固形分を洗浄する簡単な工程で、ほとんど不純物を含有しない高純度のシリカゲルを容易に精製でき、別途脱水処理することにより例えば電気部品などに利用される高純度のシリカが、鉍石を溶解するような高エネルギー
20 を要することなく容易で安価に製造できる。

25 また、分集した固形分の洗浄として、酸、特に濃硝酸や濃硫酸と混合して加熱した後に水洗するため、容易に不純物となる穀物の殻由来の微量の無機成分も分離除去でき、高純度のシリカゲルを容易に製造できる。

そして、この洗浄に用いる酸は、穀物の殻由来の微量の化合物を含有する程度で、洗浄に再利用でき、製造コストを低減できる。

さらに、焼成した焼成灰からシリカ成分を溶出する
5 ために利用する強アルカリ性の水溶液として、焼成灰中のシリカ成分と反応性が高いナトリウム化合物およびカリウム化合物の少なくとも1つのアルカリ金属化合物を用いるので、焼成灰から高度にシリカゲルを精製分離でき、シリカゲルの精製効率を向
10 上できる。

また、水溶液は急冷にてシリカゲルを分集した後の液分を水溶液として再利用できるため、製造コストをさらに低減できる。

そして、焼成灰からシリカ成分を溶出させた残り
15 の灰分は、多孔質で活性炭と同様に気孔を無数に有
した構造であることから、酸にて蒸熟して微細な気
孔を形成するとともに残留する無機成分などを除去
する洗浄により、良質な活性炭を副産物として製造
でき、廃棄物の穀物の殻を有効に利用できることも
20 に、廃棄物として処理するものがほとんど残らず、
廃棄物の処理コストも節約できる。

また、穀物の殻としてシリカの含有量が比較的によく多量に発生する籾殻を用いるため、効率よくシリカゲルを製造できる。

25 なお、上記実施の形態において、穀物の殻として

は、籾殻に限らず、小麦・大麦・ライ麦・エン麦・粟・ヒエ・キビなどのイネ科に属する禾穀類や、大豆・小豆・緑豆・インゲン豆・落花生・エンドウなどの豆科の菽穀類、タデ科のソバ、アカザ科のキノア、ヒユ科のセンニンコクなどのいずれの穀物の殻を用いても同様に、高純度のシリカゲルが容易に製造できる。

そして、穀物の殻の焼成としては、いずれの方法で焼成してもよい。なお、効率よく均一に燃焼する方法、例えば回転炉によるものが良好である。

10 また、混合液を加熱したが、加熱することなく単に混合液より低い温度となるように急冷してシリカゲルを析出させてもよい。

さらに、洗浄の際に酸と混合するのみで、加熱しなくてもよい。なお、加熱により、不純物の溶出速度が速くなり、効率よく洗浄できるので好ましい。

15 また、急冷した濾液から固液分離した固形分を水洗した後に酸と攪拌混合して加熱することにより洗浄したが、水洗せずに直接酸にて洗浄してもよい。なお、あらかじめ水洗することにより、付着するアルカリ金属化合物が除去され、洗浄の際の酸がアルカリ金属化合物に消費されることはなく、製造コストの低減が図れる。

一方、灰分は、酸にて蒸熱処理して副産物の活性炭を製造することなく、別途処理してもよい。

25 次に、籾殻を用いてシリカゲルを製造した実施例

を説明する。

5 粉殻 1 t を、80 メッシュの網体にて直径 1 m で
長さが 2 m の円筒状に形成した回転炉を用い、回転
炉を回転しつつ外周面から燃焼し、286 kg の焼成
灰を得た。

そして、この焼成灰を 80 ~ 100 メッシュに粉
砕して得た 280 kg の焼成灰を、4666.66 リ
ットルの水に炭酸ナトリウム 493.88 kg ととも
に攪拌混合して混合液を調製する。

10 この後、混合液を 80 °C で加熱する。なお、適宜
ボーメ比重計にて適宜比重をコントロールしながら
熱水を供給した。

そして、加熱した混合液を直ちに真空濾過して分
集した濾液を氷水にて急冷して過飽和状態とした。

15 次に、冷却した濾液を濾過し、分集した固形分を
同体積の濃硝酸(約 10 リットル)と攪拌混合し、1
時間 100 °C で加熱した後に 1 時間静置した。

そして、上澄み液を除去して残った固形物を蒸留
水で洗浄し、乾燥して、純度が 99.99 % のシリ
20 カゲル 89.69 kg を得た。

また、混合液を真空濾過して分集した灰分を、塩
酸にて蒸熱処理し、水洗後に乾燥し、174 kg の
活性炭を得た。

25 産業上の利用の可能性

以上のように、本発明のシリカゲルの製造方法は、例えば半導体や光ファイバ、太陽電池、各種ファインセラミックスなどの無機材料の製造方法として利用される。

請 求 の 範 囲

1. 穀物の殻を焼成して焼成灰とし、
強アルカリ成分が含有された水溶液中に前記焼成
5 灰を攪拌混合して混合液を調製し、
この混合液を加熱した後に濾液と灰分とに固液分離し、
この固液分離にて分集した濾液を冷却した後に液分と固形分とに固液分離し、
10 この固液分離にて分集した固形分を洗浄することを特徴とするシリカゲルの製造方法。
2. 固形分の洗浄は、固形分を酸と混合して加熱した後に溶液と固形物とに固液分離し、前記固形物を水洗する
15 ことを特徴とする請求の範囲第1項に記載のシリカゲルの製造方法。
3. 固液分離にて分集した溶液を、固形分と混合する酸とする
ことを特徴とする請求の範囲第2項に記載のシリ
20 カゲルの製造方法。
4. 強アルカリ成分は、ナトリウム化合物およびカリウム化合物の少なくともいずれかである
ことを特徴とする請求の範囲第1項ないし第3項
いずれかに記載のシリカゲルの製造方法。
- 25 5. 濾液を冷却した後に固液分離して分集した液分

を、焼成灰が混合される強アルカリ成分を含有する水溶液とする

ことを特徴とする請求の範囲第1項ないし第4項いずれかに記載のシリカゲルの製造方法。

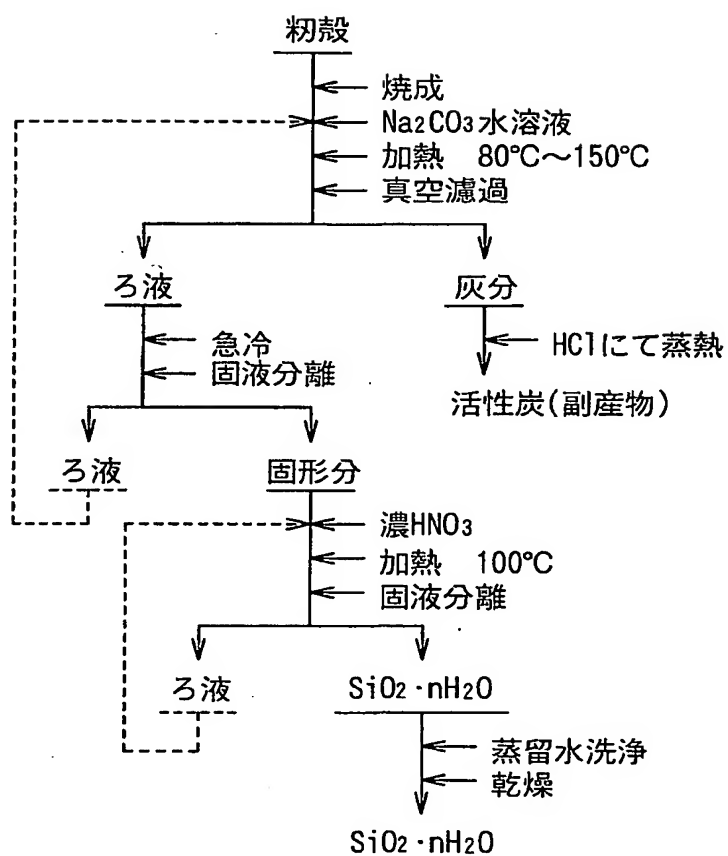
5 6. 灰分を酸にて蒸熱する

ことを特徴とする請求の範囲第1項ないし第5項いずれかに記載のシリカゲルの製造方法。

7. 穀物の殻は、粃殻である

10 ことを特徴とする請求の範囲第1項ないし第6項いずれかに記載のシリカゲルの製造方法。

1/1



第 1 図

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/03222

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01B 33/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01B 33/12-33/193, B09B 3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

STN (CA FILE), JOIS (JICST FILE)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | U. Kalapathy et al., "Production and properties of flexible sodium silicate films from rice hull ash silica", Bio Resource Technology, (April, 2000), Vol.72 (2), pages 99 to 106 | 1,3-5,7 |
| Y | | 2 |
| A | | 6 |
| Y | H. Riveros et al., "Rice Husks as a Source of High Purity Silica", Journal of Crystal Growth, (1986), Vol.75, pages 126 to 131 | 2 |
| A | | 1,3-7 |
| Y | JAMES A. Amick, "Purification of Rice Hulls as a Source of Solar Grade Silicon for Solar Cells," Journal of Electrochemical Society, (1982), Vol.129, pages 864 to 866 | 2 |
| A | | 1,3-7 |
| A | JP, 64-37412, A (Agency of Industrial Science and Technology), 08 February, 1989 (08.02.89), Claim 1 (Family: none) | 1-7 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

| | |
|---|--|
| * Special categories of cited documents: | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "&" document member of the same patent family |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means | |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed | |

Date of the actual completion of the international search
03 July, 2001 (03.07.01)Date of mailing of the international search report
17 July, 2001 (17.07.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C01B 33/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 C01B 33/12-33/193, B09B 3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

STN(CAファイル) JOIS(JICSTファイル)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|--|---------------------|
| X Y A | U. KALAPATHY et al. Production and properties of flexible sodium silicate films from rice hull ash silica, BIORESOURCE TECHNOLOGY, 4月. 2000, vol. 72(2), p. 99-106 | 1, 3-5, 7 2 6 |
| Y A | H. RIVEROS et al. RICE HUSKS AS A SOURCE OF HIGH PURITY SILICA, Journal of Crystal Growth, 1986, vol. 75, p. 126-131 | 2 1, 3-7 |
| Y A | James A. AMICK Purification of Rice Hulls as a Source of Solar Grade Silicon for Solar Cells, Journal of Electrochemical Society, 1982, vol. 129, p. 864-866 | 2 1, 3-7 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.07.01

国際調査報告の発送日

17.07.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高崎 久子

4G

9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|---|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| A | JP 64-37412 A (工業技術院長) 8. 2月. 1989 (08. 02. 89), 請求項 1 (ファミリーなし) | 1-7 |